

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 33 850 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 07 C 209/84**  
C 07 C 209/86  
C 07 C 211/10

⑳ Aktenzeichen: 199 33 850.7  
㉔ Anmeldetag: 23. 7. 1999  
㉓ Offenlegungstag: 25. 1. 2001

㉑ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉒ Erfinder:  
Riechers, Hartmut, Dr., 67435 Neustadt, DE; Höhn,  
Arthur, Dr., 67281 Kirchheim, DE; Simon, Joachim,  
Dr., 68161 Mannheim, DE; Ortmund, Lang, 66909  
Quirnbach, DE; Schoenmakers, Hartmut, Dr., 69121  
Heidelberg, DE; Rauls, Matthias, Dr., 67117  
Limburgerhof, DE; Claerbout, Koen, Verrebroek, BE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ㉔ Verfahren zur Reinigung von Triethylendiamin  
㉕ Reinigung von Triethylendiamin durch fraktionierende  
Destillation, wobei man das bei der Destillation anfallen-  
de gasförmige TEDA in ein flüssiges Lösungsmittel einlei-  
tet.

DE 199 33 850 A 1

DE 199 33 850 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Triethylendiamin (= TEDA = DABCO = 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan) durch fraktionierende Destillation.

5 Triethylendiamin (TEDA), das unter Normalbedingungen ein Feststoff ist, ist ein bedeutender Katalysator für die Herstellung von Polyurethanschäumen.

Für diese und andere Einsatzgebiete ist ein reines, möglichst geruchloses und reinweißes TEDA mit einer möglichst geringen Verfärbung, z. B. mit einer möglichst kleinen APHA-Farbzahl (DIN-ISO 6271), das diese Eigenschaften auch über längere Lagerzeiten (von z. B. 6, 12 oder mehr Monaten) beibehält, erwünscht.

10 Zur Herstellung und Reinigung von TEDA sind verschiedene Verfahren bekannt:

DT-A-24 42 929 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von TEDA durch Abspaltung von Glykol aus N,N'-Di(hydroxyethyl)piperazin in Gegenwart von  $Al_2O_3$  als Katalysator.

15 US-A-3,297,701 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Diazabicyclo-[2,2,2]-octanen durch Umsetzung entsprechender Hydroxyethyl- oder Aminoethyl-piperazine bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Metallphosphaten, wie z. B. Calciumphosphat.

DE-A-36 34 258 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Diazabicyclo-[2,2,2]-octanen durch Umsetzung entsprechender Hydroxyethyl- oder Aminoethyl-piperazine in Gegenwart von Zirkoniumphosphaten.

20 DE-A-17 45 627 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von TEDA und Piperazin durch Umsetzung eines Ethylendiamins an einem sauren Kieselsäure-Tonerde-Katalysator bei erhöhter Temperatur und Gewinnung des TEDAs durch Destillation und/oder Kristallisation.

DE-A-37 18 395 beschreibt die Herstellung von TEDA durch Umsetzung eines acyclischen Hydroxyethyl-ethylenpolyamins und/oder cyclischen Hydroxyethyl-ethylenpolyamins in Gegenwart eines phosphorhaltigen Titandioxid- oder Zirkonumdioxid-Katalysators.

25 EP-A-111 928 beschreibt die Verwendung von bestimmten Phosphatkatalysatoren, wie z. B. Mono- oder Pyrophosphate des Magnesiums, Calciums, Bariums oder Aluminiums, bei organischen Kondensationsreaktionen, wie z. B. der Umsetzung von N-(2-Hydroxyethyl)-piperazin zu TEDA.

EP-A-382 055 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von TEDA, wobei man 1,2-Diaminoethan und 0 bis 200 Mol-% Piperazin an Al-, B-, Ga- und/oder Fe-silikatzeolithen bei erhöhter Temperatur umsetzt.

30 EP-A-842 935 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von TEDA durch Umsetzung einer Aminverbindung, wie Monoethanolamin, an einem Katalysator zu einem Produkt enthaltend TEDA und Piperazin und anschließende Umsetzung dieses Produkts mit einer ethylierenden Verbindung, die zumindest ein N und/oder O-Atom enthält, in Gegenwart eines formselektiven Zeolithkatalysators.

US-A-5,741,906 betrifft die Herstellung von TEDA durch Umsetzung einer Aminverbindung, wie Monoethanolamin, an einem Zeolithkatalysator vom Pentasil-Typ.

35 Die bekannten Verfahren zur TEDA-Herstellung führen zur Bildung roher Umsetzungsprodukte, die neben TEDA noch Wasser, Nebenprodukte, wie z. B. Piperazin und hochmolekulare Polymerisate, sowie ein gegebenenfalls bei der Umsetzung eingesetztes Lösungsmittel enthalten. TEDA wird aus diesen Gemischen gewöhnlich durch diskontinuierliche oder kontinuierliche Destillation oder Rektifikation abgetrennt und in einem anschließenden Schritt durch Kristallisation oder Umkristallisation gereinigt.

40 TEDA ist aufgrund seiner Eigenschaften (hygroskopisch, temperaturempfindlich, Siedepunkt (174°C) und Schmelzpunkt (160°C) liegen dicht beieinander) schwierig und nur unter entsprechendem technischem Aufwand zu handhaben, ohne dass eine Verschlechterung der Qualität des TEDAs bezüglich Farbe, Farbstabilität (unerwünschte Zunahme der Farbzahl über die Lagerzeit), Geruch und Reinheit auf tritt.

45 Das nach den bekannten Verfahren nach einer Destillation oder Rektifikation erhaltene TEDA ist aufgrund seiner Farbe (z. B. gemessen als APHA-Farbzahl), Farbstabilität und/oder seines Geruches meist nicht marktfähig und nur eine weitere Reinigungsstufe, wie eine technisch aufwendige Kristallisation oder Umkristallisation, kann die TEDA-Qualität entscheidend verbessern.

Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, alternative Verfahren aufzufinden, die TEDA in verbesserter Qualität bereitstellen.

50 DT-A-26 11 069 betrifft die Gewinnung von TEDA, wobei man dem rohen TEDA Propylenglykol zusetzt und anschließend fraktionierend destilliert.

DE-A-28 49 993 offenbart ein Verfahren zur Abtrennung und Gewinnung von TEDA, wobei man dem rohen TEDA Wasser zusetzt und anschließend destilliert.

Nachteilig an diesen Verfahren ist, dass sie das TEDA nicht in der erwünschten Qualität liefern.

55 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes, effizientes und wirtschaftliches Verfahren zur Reinigung von Triethylendiamin (TEDA) aufzufinden, das TEDA mit verbesserter Qualität bezüglich Farbe, Farbstabilität, Geruch und Reinheit liefert.

60 Demgemäß wurde ein Verfahren zur Reinigung von Triethylendiamin (TEDA) durch fraktionierende Destillation gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man das bei der Destillation anfallende gasförmige TEDA in ein flüssiges Lösungsmittel einleitet.

Erfindungsgemäß wurde erkannt, dass die für eine Verschlechterung der TEDA-Qualität verantwortlichen Komponenten durch den Einfluß der Parameter Temperatur, Verweilzeit, Sauerstoff- und Lichteinwirkung entstehen.

Durch die erfindungsgemäße schnelle und schockartige Kondensation und gleichzeitige Auflösung des TEDAs in dem Lösungsmittel wird die thermische Belastung des TEDAs vermindert.

65 Als Lösungsmittel für diesen TEDA-Quench eignen sich besonders aliphatische Kohlenwasserstoffe (wie z. B. n-Pentan, iso-Pentan, Cyclopentan, Hexan, Cyclohexan, Heptan, Octan, Petrolether), chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe (wie z. B. Dichlormethan, Trichlormethan, Dichlorethan, Trichlorethan), aromatische Kohlenwasserstoffe (wie z. B. Benzol, Toluol, Xylol), chlorierte aromatische Kohlenwasserstoffe (wie z. B. Chlorbenzol), Alkohole (wie z. B.

Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, Dipropylenglykol), Ether (wie z. B. Dioxan, THF, Diethylether) und deren Gemische.

Zur erfindungsgemäßen Herstellung einer TEDA-Lösung, die als Katalysatorlösung z. B. bei der Polyurethanschäumherstellung verwendet werden kann, wird als Lösungsmittel für den TEDA-Quench bevorzugt ein Alkohol (z. B. Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, Dipropylenglykol) eingesetzt. Die Farbzahl einer so erhaltenen 33 Gew.-%igen TEDA-Lösung in Dipropylenglykol beträgt kleiner 150 APHA, insbesondere kleiner 100 APHA.

Zur erfindungsgemäßen Gewinnung von kristallinem TEDA wird als Lösungsmittel für den TEDA-Quench bevorzugt ein aliphatischer Kohlenwasserstoff (z. B. Pentan, Hexan, Heptan) verwendet. Die durch eine nachfolgende einstufige Kristallisation erhaltenen TEDA-Kristalle sind hochrein (mindestens 99,5 Gew.-%, insbesondere mindestens 99,9 Gew.-%) und die Farbzahl einer 33 Gew.-%igen Lösung in Dipropylenglykol beträgt kleiner 50, insbesondere kleiner 30, APHA.

Die erfindungsgemäße Einleitung des gasförmigen TEDAs in das flüssige Lösungsmittel erfolgt bevorzugt in einem Fallfilmkondensator (Rieselfilm- oder Fallstromkondensator). Vorteilhaft ist die Einleitung des TEDAs von oben in den Kondensator. Weiterhin vorteilhaft ist die tangentielle Zufuhr des Lösungsmittels am Kopf des Kondensators.

Die Menge des verwendeten Lösungsmittels ist nicht erfindungswesentlich und wird nach Zweckmäßigkeitsgesichtspunkten ausgewählt. Im allgemeinen wird so verfahren, dass, je nach Art des Lösungsmittels, Lösungen mit einem TEDA-Gehalt von ca. 1 bis 50 Gew.-% erhalten werden.

Das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte und zu reinigende TEDA kann nach den bekannten Verfahren, z. B. durch Umsetzung von Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Piperazin, N-(2-Hydroxyethyl)-piperazin, N,N'-Bis(2-Hydroxyethyl)-piperazin, N-(2-Aminoethyl)-piperazin, N,N'-Bis(2-Aminoethyl)-piperazin, Morpholin oder Mischungen hiervon an einem Katalysator (z. B. Metallpyrophosphate, Metallphosphate (wie Erdalkalimonohydrogenphosphat), Zeolithe, Zirkoniumphosphate,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , phosphorhaltiges  $TiO_2$  oder  $ZrO_2$ ) bei erhöhter Temperatur (im allgemeinen 300 bis 450°C), erhalten werden. Üblicherweise beträgt hierbei der Druck 0,1 bis 50, insbesondere 0,1 bis 5, bar. Optional kann die Umsetzung in Gegenwart eines inerten polaren aprotischen Lösungsmittels (z. B. N-Alkylpyrrolidon (wie N-Methylpyrrolidon), Dioxan, THF, Dialkylformamid (wie Dimethylformamid), Dialkylacetamid (wie Dimethylacetamid) und eines inerten Trägergases (z. B.  $N_2$  oder Ar) durchgeführt werden.

Derartige Verfahren sind z. B. beschrieben in DT-A-24 42 929, US-A-3,297,701, DE-A-36 34 258, DE-A-17 45 627, DE-A-37 18 395, EP-A-111 928, EP-A-382 055, EP-A-842 935 und US-A-5,741,906.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform lässt sich das erfindungsgemäße Verfahren wie folgt ausführen:

Das zu reinigende TEDA, das z. B. in einem kontinuierlichen Verfahren durch Umsetzung von N-(2-Hydroxyethyl)-piperazin in einem Gasphasenreaktor bei 320 bis 420°C und 0,5 bis 1,5 bar in Gegenwart eines polaren aprotischen Lösungsmittels (z. B.: N-Alkylpyrrolidon (wie N-Methylpyrrolidon), Dioxan, THF, Dialkylformamid (wie Dimethylformamid), Dialkylacetamid (wie Dimethylacetamid)), eines Trägergases (z. B.  $N_2$  oder Ar) und eines Erdalkalimonohydrogenphosphats als Katalysator erhalten wurde, wird in eine Destillationskolonne mit z. B. ca. 30 theoretischen Stufen geleitet. Hier werden Leichtsieder (wie z. B. Wasser, Piperazin, N-Ethylpiperazin) bei einer Kopftemperatur von 100°C bis 120°C und einem Druck von im allgemeinen 500 mbar bis 1,5 bar über Kopf abgetrennt.

Der Sumpfablauf wird in eine weitere Destillationskolonne mit z. B. ca. 25 theoretischen Stufen gepumpt. Bei einem Druck von im allgemeinen 500 mbar bis 1,5 bar wird in dieser Kolonne das gegebenenfalls bei der Synthese von TEDA verwendete Lösungsmittel aus dem Seitenabzug abgetrennt und optional wieder zurück zum Synthesereaktor gefahren und die Schwertsieder werden über den Sumpfablauf ausgeschleust. Am Kopf der Kolonne wird TEDA mit einer Reinheit von im allgemeinen größer 90 Gew.-%, bevorzugt größer 95 Gew.-%, insbesondere größer 97 Gew.-%, über einen Teilkondensator dampfförmig (gasförmig) abgezogen und in einem Lösungsmittel (z. B.: Pentan, Dipropylenglykol) bei einer Temperatur von im allgemeinen 30 bis 100°C, bevorzugt 30 bis 60°C, direkt kondensiert und gelöst.

## Beispiele

### Beispiel 1

Die Versuche wurden in einem mit elektrischen Heizbändern beheizten 4 l (Katalysatorvolumen) Salzbadreaktor (Rohrbündel aus 7 Rohren, Innendurchmesser 21 mm, Länge 2 m) aus rostfreiem Stahl durchgeführt. Die Rohrleitungen für den Reaktorfeed, Reaktorausstrag und den Destillationsteil waren zum Teil als Doppelmantelrohre ausgeführt und ölbeheizt. Die Anlagenteile waren schutzbeheizt und wurden durch Einsatz verschiedener Heizkreisläufe an die jeweils erforderliche Temperatur individuell angepaßt.

Als Katalysator wurde  $CaHPO_4$  in Form von Tabletten (Durchmesser ca. 3 mm, Höhe ca. 3 mm) verwendet (Katalysatorschüttung).

Der Katalysator wurde wie folgt hergestellt:

$CaHPO_4 \times 2 H_2O$  wurde 16 h bei ca. 250°C in einem mit einer Entlüftungseinrichtung ausgestatteten Trockenschrank getempert. Anschließend wurde dem erhaltenen Pulver 2 Gew.-% Graphit zugemischt und die erhaltene Pulvermischung bei 270 bar mit Hilfe einer Strangpresse zu Tabletten verpreßt.

Das Einsatzgut von 1600 g/h sowie 150 NI/h (NI = Normliter = auf Normalbedingungen umgerechnetes Volumen) Stickstoff wurden bei Normaldruck in den auf 380°C beheizten Salzbadreaktor geleitet (Katalysatorbelastung: 0,4 kg Einsatzgut pro l Kat. (Schüttvolumen) und pro h).

Das Einsatzgut hatte folgende Zusammensetzung (Angaben in Gew.-%):

N-(2-Hydroxyethyl)-piperazin	33%
N,N'-Di-(2-Hydroxyethyl)-piperazin	12%
Piperazin	15%

N-Methylpyrrolidon  
Wasser

19% (als Lösungsmittel)  
21%

Das dampfförmige Reaktionsprodukt wurde in einem Quench mit Kreislaufflüssigkeit, die aus zuvor erhaltenem flüssigem Reaktionsprodukt bestand (siehe unten), bei 60°C kondensiert.

Die Analyse des Kondensats ergab folgende Zusammensetzung (Angaben in Gew.-%):

Piperazin	7%
Ethylpiperazin	3%
Triethylendiamin (TEDA)	29%
N-Methylpyrrolidon	23%
Wasser	27%
Rest	Schwersieder und andere Nebenprodukte

Die nicht kondensierten Anteile wurden nach einem Gas/Flüssig-Abscheider über eine Kühlfalle und eine anschließende Waschflasche abgeleitet.

Ein Teil des flüssigen Reaktionsproduktes wurde gekühlt und als Flüssigkeitskreislauf (für den Quench) verwendet, ein anderer Teil wurde kontinuierlich über eine Pumpe in eine Destillationskolonne (K 1) gepumpt. Die Glaskolonne mit einem Durchmesser von 50 mm war mit 60 Glockenböden ausgerüstet. Das Rücklaufverhältnis betrug etwa 1,4 : 1. Die Leichtsieder (Wasser, Piperazin, Ethylpiperazin) wurden bei Normaldruck und einer Kopftemperatur von 116°C am Kopf der Kolonne flüssig abgezogen.

Die Analyse der Leichtsiederfraktion ergab folgende Zusammensetzung (Angaben in Gew.-%):

Piperazin	17%
Ethylpiperazin	9%
Triethylendiamin (TEDA)	2%
Wasser	63%
Rest	Nebenprodukte

Der Sumpfablauf der Destillationskolonne wurde bei 184°C kontinuierlich in eine nachfolgende Destillationskolonne K 2 gepumpt. Die Glaskolonne K 2 mit einem Durchmesser von 50 mm war mit 50 Glockenböden ausgerüstet. Das Rücklaufverhältnis betrug etwa 10. 1. Das Lösungsmittel N-Methylpyrrolidon wurde bei einer Temperatur von 208°C aus einem Seitenabzug oberhalb des 1. Glockenbodens abgezogen und wieder zum Reaktor geleitet, die Schwersieder wurden bei 225°C über den Kolonnensumpf ausgeschleust. Am Kopf der Kolonne wurde TEDA dampfförmig (gasförmig) abgezogen und bei ca. 30°C im Lösungsmittel Pentan (Mischung aus 80 Gew.-% n-Pentan und 20 Gew.-% iso-Pentan) kondensiert. Zur Kondensation wurde ein Fallfilmkondensator (Rieselfilm- oder Fallstromkondensator) eingesetzt, bei dem gasförmiges TEDA von oben eingeleitet wurde. Die Pentanzufuhr erfolgte tangential am Kopf des Fallfilmkondensators. Die resultierende Lösung hatte folgende Zusammensetzung (Angaben in Gew.-%):

Piperazin	0,02%
Ethylpiperazin	0,02%
Triethylendiamin (TEDA)	7,5%
N-Methylpyrrolidon	0,01%
Pentan	92%

Nach der Abtrennung von Pentan durch Kühlungskristallisation bei 0°C unter Stickstoff wurde TEDA in einer Reinheit von mindestens 99,5 Gew.-% erhalten.

## Beispiel 2

Bei Durchführung des Versuchs wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch unter Verwendung von Dipropylenglykol (DPG) anstelle von Pentan als Lösungsmittel für den Quench wurde folgendes Ergebnis erhalten. Zusammensetzung der TEDA/DPG-Lösung (Angaben in Gew.-%):

Piperazin	0,03%
Ethylpiperazin	0,06%
Triethylendiamin (TEDA)	25%
N-Methylpyrrolidon	0,01%
Dipropylenglykol	73%

Diese TEDA/DPG-Lösung kann direkt als Katalysator bei der Herstellung von Polyurethanen eingesetzt werden.

1. Verfahren zur Reinigung von Triethylendiamin (TEDA) durch fraktionierende Destillation, **dadurch gekennzeichnet**, dass man das bei der Destillation anfallende gasförmige TEDA in ein flüssiges Lösungsmittel einleitet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man nach der Einleitung des gasförmigen TEDAs in das Lösungsmittel das TEDA aus der erhaltenen Lösung auskristallisiert.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass das flüssige Lösungsmittel aus der Gruppe aliphatische Kohlenwasserstoffe, chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole und Ether ausgewählt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als flüssiges Lösungsmittel Pentan oder Dipropylenglykol einsetzt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das bei der Destillation anfallende gasförmige TEDA eine Reinheit von größer 95 Gew.-% besitzt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das zu reinigende TEDA durch Umsetzung von Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Piperazin, N-(2-Hydroxyethyl)-piperazin, N,N'-Bis(2-Hydroxyethyl)-piperazin, N-(2-Aminoethyl)-piperazin, N,N'-Bis(2-Aminoethyl)-piperazin, Morpholin oder Mischungen hiervon an einem Katalysator bei erhöhter Temperatur erhalten wurde.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Katalysator um ein Metallphosphat oder einen Zeolith handelt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei Temperaturen von 300 bis 450°C in der Gasphase durchführte.

- Leerseite -

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**